

«Утверждаю»

Директор ИГ Коми НЦ УрО РАН

академик А. М. АСХАБОВ



февраля 2015 г

## ОФИЦИАЛЬНЫЙ ОТЗЫВ ведущей организации

### ИГ Коми НЦ УрО РАН

на диссертационную работу ТАРАТИНА Николая Вячеславовича «КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ХИРАЛЬНЫХ МОДЕЛЬНЫХ И ПРИРОДНЫХ СИСТЕМАХ С ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ (на примере соли миндальной кислоты и треонина)», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Диссертация представлена рукописью на 136 страницах, состоит из введения, 4 глав и заключения. Текст включает 14 таблиц, 72 иллюстрации и список использованных источников, содержащий 106 наименований.

Рецензируемая работа посвящена изучению фазовых взаимоотношений в хиральных системах на примерах модельных веществ, в качестве которых были использованы этаноламинная соль 3-хлороминдальной кислоты и – как природная модельная система – треонин.

**Актуальность** темы диссертационной работы обусловлена связью фазовых взаимоотношений в хиральных системах, весьма слабо изученных именно с кристаллохимических позиций, с процессами их преобразования в геологической среде, что может быть использовано, вследствие широкого распространения таких систем в природе, для определения ряда важных характеристик осадочных пород, таких, как возраст и усредненная температура их образования.

**Целью работы** поставлено установление закономерностей формирования твердых растворов в системах хиральных органических веществ на основе представлений, полученных при изучении кристаллохимии и фазовых равновесий в модельных системах энантиомеров этаноламинной соли 3-хлороминдальной кислоты (ЕЗСИМА) и диастереомеров треонина (Thr).

**Научная новизна** работы заключается в построении фазовой диаграммы системы S и R-энантиомеров этаноламинной соли 3-хлороминдальной кислоты с определением растворимости и ширины метастабильной зоны (в растворителе - этаноле); определении структуры R-энантиомера; установлении пределов твердых растворов в диастереомерных системах L-Thr-L-aThr и D-Thr-L-aThr и растворимости смесей L-Thr и L-aThr в воде; определении структуры L-Thr, L-aThr и их твердых растворов и описании термических структурных деформаций в этой системе.

**Практическая значимость** диссертационной работы заключается в том, что экспериментальные результаты исследования автора и его методические наработки

полезны для оптимизации технологий разделения смесей при кристаллизации оптических изомеров, широко используемых в фармакологической, агрохимической, пищевой и других отраслях промышленности. Особый интерес в рамках специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография, представляет собой возможность использования корреляций между структурой твердых растворов и растворимостью смесей диастереомеров треонина для понимания закономерностей образования хиральных органических веществ в литосфере.

Выдвинутые на защиту положения связаны с: 1) анализом фазовой диаграммы и параметров ромбической ячейки S и R-энантиомеров этаноламиновой соли 3-хлороминдальной кислоты; 2) установлением кристаллохимического типа систем L- и L-аллодиастереомеров треонина и D- и L-аллодиастереомеров треонина; 3) сравнительным кристаллохимическим описанием L-аллотреонина и твердого раствора (L<sub>0.34</sub>,L-алло<sub>0.66</sub>)-треонина и L-треонина и твердого раствора (L<sub>0.45</sub>,L-алло<sub>0.55</sub>)-треонина; 4) определением смесимости в системах энантиомеров этаноламиновой соли 3-хлороминдальной кислоты и L–D и L-алло– D-алло и диастереомеров L– D-алло и D–L-алло.

**В первой главе** на основании краткого обзора литературных данных (как из современных источников, так и из классических трудов середины-конца XX века, не потерявших своей актуальности и сегодня) приводится общее описание кристаллохимических представлений о строении органических кристаллов, закономерностях преобразования и формах нахождения органического вещества в геологической среде, стереохимии и фазовых диаграммах хиральных органических веществ. Более детально рассматриваются непосредственные объекты исследования автора – этаноламиновая соль 3-хлороминдальной кислоты и треонин, указывается на пробелы в сегодняшнем понимании их кристаллохимических особенностей и фазовых отношений.

**Во второй главе** диссертации отражены методическая и экспериментальная части исследования. В первой части, которая носит химико-технологический характер, весьма подробно описывается получение образцов для исследования. С точки зрения минералообразующих процессов в природе, выбор воды в качестве растворителя для изучаемых смесей никаких возражений не вызывает. Некоторые вопросы вызывает выбор этанола в качестве второго растворителя, с которым автор работает, однако и здесь, учитывая то, что спирты, в том числе и этиловый, в незначительных количестве присутствуют в осадочных породах в результате брожения ряда растительных остатков, эти экспериментальные результаты также могут быть рассмотрены как имеющие непосредственное отношение к природным процессам. Вторая часть посвящена описанию методов, используемых автором для изучения своих образцов.

**Главы 3-4** представляют оригинальные результаты исследований диссертанта, обосновывающие выдвинутые им защищаемые положения. Доказательства первого защищаемого положения приведены в **первых частях главы 3**. Обоснованием принадлежности системы S и R-энантиомеров этаноламиновой соли 3-хлороминдальной кислоты к эвтектическому типу с ограниченными твердыми растворами служат бинарная фазовая диаграмма плавкости этой системы (рис. 3.2, стр. 51), построенная с использованием данных дифференциальной сканирующей калориметрии (здесь автор пользуется зеркальной симметрией фазовых диаграмм энантиомерных систем) и результаты определения рентгенографическим методом параметров ромбической ячейки изучаемых веществ в зависимости от их состава (рис. 3.10, стр. 63). Хорошее согласование этих данных, заключающееся в зависимости параметров ячейки от состава и наличии

одного эндотермического пика в интервале составов 80-100 % R-энантиомера и отсутствии таковой зависимости в интервале 50-80 % R-энантиомера при двух эндотермических пиках на фазовой диаграмме с соответствующим зеркальным отображением полученных результатов на интервал составов 0-50 % R-энантиомера, позволяет обоснованно утверждать, что система энантиомеров этаноламиновой соли 3-хлороминдальной кислоты относится к системам эвтектического типа с ограниченными твердыми растворами. Дополнительным подтверждением положения служит экспериментально обнаруженное существенное изменение ширины метастабильной зоны (рис. 3.7, стр. 56) в интервале составов 80-100 % R-энантиомера в отличие от ее постоянства в интервале 50-80 %.

**Первое защищаемое положение следует считать полностью обоснованным и доказанным.**

Материалы по доказательству второго защищаемого положения приведены в первых частях **главы 4**. Это прежде всего результаты рентгенодифракционного анализа для системы L-треонин и L-аллотреонин в зависимости от содержания L-треонина (рис. 4.3, стр. 72), показывающие плавный характер зависимости величины параметров элементарной ячейки от состава, что указывает на существование системы в форме непрерывного твердого раствора. Плавность характера подтверждается статистическими результатами аппроксимации точек указанной зависимости. Результаты рентгеновского анализа частично совпадают с результатами оценки растворимости изучаемой системы в воде (рис. 4.9, стр. 81), что проявляется в корреляции параметра ромбической ячейки  $b$  и максимума растворимости. В целом, результаты рентгенодифракционного анализа позволили автору предложить методику экспрессной рентгеновской диагностики твердых растворов в системе L-треонин –L-аллотреонин, в основу которой положена обнаруженная в работе чувствительность положения дифракционных рефлексов 200 и 110 и рефлексов 310 и 020 к составу образца. Рентгенограммы же смесей D-треонина и L-аллотреонина имеют две системы пиков, которые соответствуют диастереомерам D-треонина и L-аллотреонина. Наряду с отсутствием зависимости величины  $\Delta d$  между соответствующими отражениями, отвечающими двум фазам, это указывает на механический характер смеси компонентов этой системы и соответственно ее эвтектическую природу.

**Приведенный фактический материал позволяет считать второе положение полностью доказанным.**

Далее в **главе 4** приводятся доказательства третьего защищаемого положения. Они основаны на теоретическом расчете рентгенограмм с использованием современного программного обеспечения. Описания основаны как на авторских результатах изучения структур L-аллотреонина при температуре 100 К и твердого раствора (L<sub>0.34</sub>,L-алло<sub>0.66</sub>)-треонина при комнатной температуре, так и на опубликованных к сегодняшнему дню результатах изучения структуры L-треонина и L-аллотреонина и структуры твердого раствора (L<sub>0.45</sub>,L-алло<sub>0.55</sub>)-треонина при комнатной температуре. Материал иллюстрирован множеством графиков, таблиц, схем и моделей в **части 5 главы 4**. На основании расчетов авторских и опубликованных в литературе результатов показано, что структуры L-треонина и L-аллотреонина и их твердых растворов обладают одинаковым каркасом, который определяется водородными связями. Выявлена чувствительность расстояния между метильными группами соседних молекул к составу кристалла. Большой объем модельных расчетов, прежде всего касающихся расстояний между атомами углерода

метильных групп соседних молекул для изучаемых кристаллов, анализ ориентации молекул относительно т.н. «каналов», выделяемых на проекциях кристаллических структур и содержащих метильные группы, анализ характера деформации самих каналов, проведенные автором диссертации, **дают основание считать доказанным и третье положение.**

Доказательства четвертого защищаемого положения приводятся как в средней части **главы 3**, так и в **главе 4**. Следует заметить, что такое разбиение по разным главам затрудняет восприятие материала. Эти доказательства также основаны на теоретическом расчете рентгенограмм с использованием современного программного обеспечения. Ограниченная смесимость твердых растворов в системах энантиомеров этаноламиновой соли 3-хлороминдальной кислоты обосновывается результатами анализа длин и углов водородных связей, проиллюстрированных с помощью таблицы 3.2 (стр. 58) и рис. 3.8 (стр. 59). Показано, что из пяти типов водородных связей, соединяющих молекулярный каркас этаноламина и 3-хлороминдальной кислоты, только один тип зависит от конфигурации (знака оптической активности) молекулы. Независимость остальных четырех типов связей от конфигурации ограничивает изоморфную смесимость энантиомеров этаноламиновой соли 3-хлороминдальной кислоты. Анализ рентгенограмм также позволил установить образование твердых растворов стереоизомерами треонина с одинаковым знаком оптической активности, и наоборот, образование механических смесей стереоизомерами с разными знаками оптической активности. В качестве причины такого поведения последних указывается несовпадение направлений доноров и акцепторов протонов соседних молекул, ограничивающих образование водородных связей.

**Рассмотренные материалы позволяют считать доказанным и четвертое защищаемое положение.**

**В заключение диссертации** диссертант констатирует, что в работе установлены особенности кристаллического строения, пределы твердых растворов и поведение при нагревании хиральных органических веществ в исследованных системах; показана ключевая роль ориентации водородных связей в образовании твердых растворов хиральных веществ; рассчитаны кристаллические структуры ряда энантиомеров и диастереомеров.

#### **Замечания по работе**

Автор утверждает, что параметры  $a$ ,  $b$ , и  $c$  ромбической ячейки энантиомеров этаноламиновой соли 3-хлороминдальной кислоты и их смесей существенно зависят от состава только в интервале 80-100% R-энантиомера, а в интервале 50-80% параметры практически не изменяются. Однако, согласно рис. 3.10 (стр. 63), не вызывает сомнения только отсутствие вариаций параметра  $c$  в интервале составов 50–80 %, вариации же параметров  $a$  и  $b$  в пределах того же интервала местами превышают анонсированные автором пределы (0.01 Å), например, у точек при 60 % и 75 %. Создается впечатление, что существенная зависимость параметров ячейки от состава начинается уже с 65 %. В целом, графическое представление указанных зависимостей желательнее было сделать с применением интерполирующих функций на основе каких-либо статистических зависимостей.

Не совсем понятно, почему изменение ширины метастабильной зоны (рис. 3.7 стр. 56) в интервале от 100 до 80 % R-энантиомера с 23 °С до 30 °С называется ее уменьшением.

В **заключение** необходимо подчеркнуть, что рецензируемая диссертация соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842) по присуждению ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Проведенные исследования вносят существенный вклад в познание закономерностей структурирования твердых растворов сложных органических веществ и имеют большое значение для решения одной из ключевых проблем органической минералогии – познания процессов преобразования органического вещества в геологической среде. Выдвинутые на защиту положения полностью обоснованы и доказаны. В работе четко обозначены научная новизна, практическая значимость и выделен личный вклад автора, а приведенные замечания не снижают уровня общей положительной оценки. Материалы диссертации широко апробированы на конференциях различного уровня, как в России, так и за рубежом. Содержание диссертации изложено достаточно полно в автореферате и публикациях автора.

Автор диссертации Н.В. Таратин заслуживает присуждения ему степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография.

Отзыв на диссертацию Н.В. Таратина «Кристаллохимия и фазовые равновесия в хиральных модельных и природных системах с твердыми растворами» обсужден и принят в качестве отзыва ведущей организации на заседании Ученого совета Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН (протокол № 2 от 17 февраля 2015 г.).

Ведущий научный сотрудник, лаборатории структурной и морфологической кристаллографии ИГ Коми НЦ УрО РАН,  
Сыктывкар, ул. Первомайская, 54,  
[golubev@geo.komisc.ru](mailto:golubev@geo.komisc.ru), д. г.-м. н.

Е.А.Голубев

Старший научный сотрудник, лаборатории структурной и морфологической кристаллографии ИГ Коми НЦ УрО РАН,  
Сыктывкар, ул. Первомайская, 54,  
[cryst@geo.komisc.ru](mailto:cryst@geo.komisc.ru), к.г.-м.н.

О.В.Мартиросян

Научный сотрудник лаборатории структурной и морфологической кристаллографии ИГ Коми НЦ УрО РАН,  
Сыктывкар, ул. Первомайская, 54,  
[yssimakova@geo.komisc.ru](mailto:yssimakova@geo.komisc.ru), к.г.-м.н.

Ю.С.Симакова

